

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques CHAPUT

Ingénieur Chimiste E. N. S. C. C.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

*ÉTUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE DU AU REMPLACEMENT DE L'HYDROGÈNE
PAR LE DEUTÉRIUM*

Soutenue le 14 Mai 1964 devant la Commission d'Examen

M. KERGOMARD : Président

Mlle DONDON }
M. MARTINET } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546610_0016

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques CHAPUT

Ingénieur Chimiste E. N. S. C. C.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

*ÉTUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE DU AU REMPLACEMENT DE L'HYDROGÈNE
PAR LE DEUTÉRIUM*

Soutenue le 14 Mai 1964 devant la Commission d'Examen

M. KERGOMARD : Président

Mlle DONDON }
M. MARTINET } Examineurs

I N T R O D U C T I O N

On sait que le remplacement de l'hydrogène par le Deutérium dans une molécule ne modifie pas sensiblement les propriétés chimiques de celle-ci. La substitution des isotopes se traduit seulement par un effet cinétique : Pour une réaction donnée deux molécules AH et AD, par exemple, réagiront avec les constantes de vitesse k_H et k_D . Les produits de la réaction seront identiques ; la différence d'isotope pourra ou non se retrouver dans ces produits.

L'effet isotopique est défini par le rapport k_H/k_D (certains auteurs appellent effet isotopique le rapport inverse (69))

Dans de nombreux cas, il est possible de calculer une valeur de ce rapport grâce aux théories qui ont été élaborées depuis quelques années.

La comparaison de la valeur calculée de l'effet isotopique et de sa valeur expérimentale, déterminée grâce à des mesures de cinétique, a été largement utilisée dans l'étude des mécanismes de réactions.

o

o

o

DEFINITIONS

Une molécule AH et son homologue deutérée AD peuvent intervenir de deux façons différentes dans les réactions :

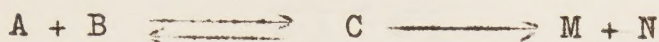
- 1°/ La liaison AH ou AD est rompue pendant la réaction et ne se retrouve pas dans le produit final. C'est par exemple, le cas de substitutions d'hydrogène par un halogène. Le rapport k_H/k_D représente alors la mesure de l'effet isotopique primaire.
- 2°/ La liaison AH ou AD n'entre pas directement en jeu dans la réaction, c'est-à-dire qu'elle est conservée dans les produits de réaction. C'est évidemment le cas général, la plupart des molécules possédant des hydrogènes proches du centre de réaction. Le rapport k_H/k_D correspond alors à l'effet isotopique secondaire. Suivant que l'isotope est fixé sur le carbone portant le centre réactionnel ou les carbones voisins, l'effet est dit isotopique secondaire $\alpha, \beta, \gamma \dots$

EXPLICATION SOMMAIRE DE L'EFFET ISOTOPIQUE

Les explications et les calculs de l'effet isotopique reposent sur la théorie de l'état de transition (32).

Les molécules donnent un complexe activé qui se trouve à un niveau énergétique supérieur au niveau initial.

Ce complexe activé se détruit ensuite pour donner les produits :



L'énergie d'activation reçue par le système est en relation directe avec la vitesse de la réaction. Cette énergie est différente pour des molécules comportant des différences isotopiques. Ceci entraîne donc une différence des constantes de vitesse de réactions, c'est-à-dire un effet isotopique.

Considérons une molécule diatomique A X. Les niveaux d'énergie de vibration de la liaison A - X sont tels que :

$$E = h \left(n + \frac{1}{2} \right) \nu$$

avec h = constante de PLANCK
 n = nombre quantique
 ν = fréquence de vibration de la liaison A - X

Le niveau d'énergie minimum est atteint pour $n = 0$

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu \quad \text{énergie au point zéro}$$

Si la liaison A - X se comporte comme un oscillateur simple

$$\nu = \frac{k}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_A}}$$

(k est une constante ne dépendant que de la nature de la liaison).

Lorsqu'on remplace l'atome X par un isotope plus lourd X^* la somme

$$\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_X}$$

augmente et la fréquence diminue. L'énergie au point zéro est donc plus faible pour la molécule AX^* que pour la molécule AX.

Dans le cas du remplacement de l'hydrogène par le deutérium, lorsque la masse du radical A est élevée, on a :

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} \approx \sqrt{2}$$

ν_1 et ν_2 sont respectivement les fréquences des liaisons AH et A - D

Expérimentalement on trouve

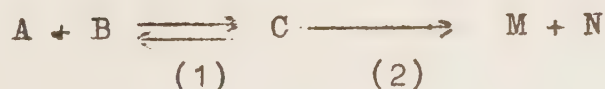
$$\nu_1 / \nu_2 = 1,35 \text{ à } 1,40$$

Les valeurs de l'énergie au point zéro sont :

$$\text{Liaison C - H} \quad E_0 = 4,01 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

$$\text{liaison C - D} \quad E_0 = 3,14 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

Soit une réaction simple faisant intervenir un complexe activé C :



On sait que la constante de vitesse de la réaction (2) a pour expression statistique :

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_A f_B} e^{-\Delta E_0/RT}$$

f_A , f_B et f^* sont les fonctions de partition des réactifs et du complexe.

ΔE_0 est la différence entre l'énergie au point zéro du complexe et celle des réactifs $\Delta E_0 = E_0^* - E_0^R$

Si l'on compare deux réactions identiques où interviennent des molécules ayant l'une une liaison A - H, l'autre une liaison A - D :

$$\frac{k_2(H)}{k_2(D)} = e^{\frac{-\Delta E_0(H) + \Delta E_0(D)}{RT}}$$

En général les liaisons sont plus relâchées dans le complexe activé que dans les molécules initiales ; donc

$$E_0^* < E_0^R$$

on peut donc écrire en première approximation :

$$\frac{k(H)}{k(D)} < e^{\frac{E_0^R(H) - E_0^R(D)}{RT}}$$

En général $k_H/k_D \geq 1$: les réactions faisant intervenir des molécules deutérées sont plus lentes que celles utilisant les produits normaux.

Lorsque les liaisons sont plus fortes dans le complexe que dans les réactifs il se produit un effet dit inverse ($k_H/k_D < 1$)

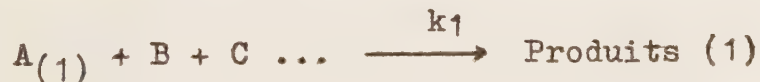
Cette théorie néglige de nombreux facteurs qui influent sur l'effet isotopique et elle n'explique pas l'effet isotopique secondaire.

Une théorie complète a été élaborée par BIGELEISEN (11-13-14). Elle permet de rendre compte de l'effet secondaire (10-12) et elle a été confirmée expérimentalement.

Les effets isotopiques maximum qui peuvent être ainsi prévus sont :

Effet primaire	$k_H/k_D = 18$
Effet secondaire - Liaison C - H	$k_H/k_D = 1,74$
Liaison O - H	$k_H/k_D = 2,02$

En général l'étude cinétique du produit deutéré ne se fait pas sur un produit pur. Par exemple BROWN et RUSSELL (18) ont étudié la chloration du toluène dans le toluène, la concentration en produit deutéré étant inférieure à 10 %. Dans ces conditions il se produit deux réactions compétitives :



La vitesse est :

$$-\frac{da}{dt} = k a f(b, c...)$$

ce qui donne, après avoir intégré pour chacune des réactions,

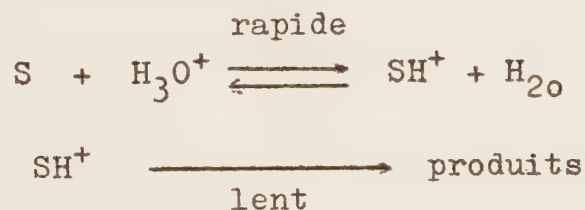
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log(a_1 / a^0_1)}{\log(a_2 / a^0_2)} = \frac{\log(1 - x_1)}{\log(1 - x_2)}$$

Pour des rendements de réaction faibles (par rapport aux produits $A_{(1)}$ ou $A_{(2)}$) x_1 et x_2 sont faibles

on peut donc écrire :

$$\frac{k_1}{k_2} \approx \frac{x_1}{x_2}$$

Il peut aussi intervenir un effet isotopique dû au solvant. C'est le cas par exemple où le transfert de proton est un prééquilibre.



Dans ce cas l'effet isotopique éventuel dû au substrat S n'intervient pas dans la réaction globale.

Par contre l'ion intermédiaire SH^+ verra sa concentration à l'équilibre augmenter si l'on remplace l'ion hydroxinium par l'ion deuteroxonium. En effet, on sait que l'ion H_3O^+ dans l'eau normale se comporte comme un acide plus faible que l'ion D_3O^+ dans l'eau lourde (108), de même l'ion OH^- dans H_2O est une base plus faible que l'ion DO^- dans D_2O . Malheureusement si le stade déterminant pour la vitesse (c'est-à-dire la seconde des réactions ci-dessus) fait intervenir un effet isotopique celui-ci peut masquer l'effet dû au solvant de la première réaction.

Nous étudierons l'effet isotopique du solvant dans les cas de solvolyses.

o

o

o

ETUDES DES MECANISMES DE REACTIONS
GRACE A LA CONNAISSANCE DE L'EFFET ISOTOPIQUE

—
—

C H A P I T R E I

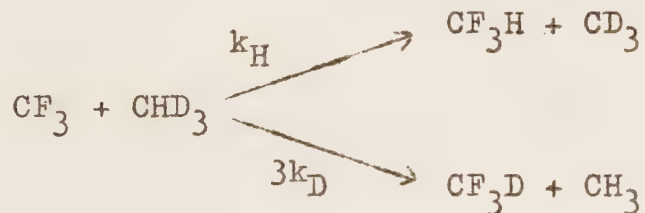
EFFET ISOTOPIQUE PRIMAIRE

Il intervient chaque fois que la liaison AH ou AD entre en jeu directement au cours du stade déterminant la vitesse d'une réaction.

Il est donc très utile de connaître cet effet, d'une part pour déterminer le proton qui entre en réaction, d'autre part pour connaître le stade lent de la réaction.

A - DEPART d'un PROTON à PARTIR d'un HYDROCARBURE

L'enlèvement du proton peut se faire sous l'action d'un radical. La théorie simple ne suffit pas pour expliquer l'effet isotopique dans tous les cas. Par exemple, SHARP et JOHNSTON (93) étudient la réaction entre CF_3 et le trideutero méthane.

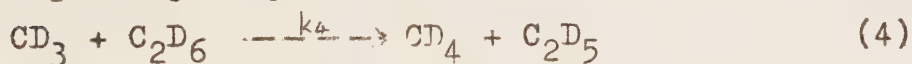
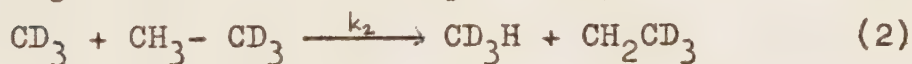
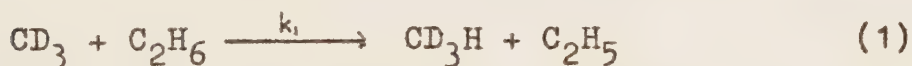


A 315°K les auteurs déterminent un effet isotopique

$$k_H/k_D = 16,25$$

Or, le rapport obtenu par les calculs est de 5,75 seulement. Les auteurs expliquent cette différence par un effet tunnel : la masse de l'isotope peut intervenir sur la vitesse de passage au-dessus de la barrière d'énergie. Une correction est donc nécessaire. Les théories de JOHNSTON et RAPP (50) et de BELL (4) permettent de tenir compte de cet effet tunnel. Dans le cas présent elles permettent de calculer des effets isotopiques très proches de l'effet expérimental.

Mc NESBY (64) étudie la réaction voisine du radical methyl trideutééré sur l'éthane, l'hexadeutéro-éthane et le trideutéro 1.1.1. éthane :



Il trouve des effets isotopiques du type

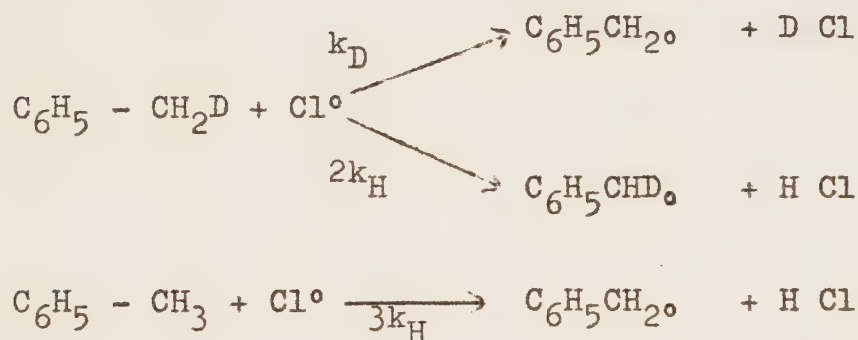
$$k_1/k_4 = e^{1500/RT} \quad k_1/k_2 = 1,95 e^{100/RT}$$

$$k_2/k_3 = 0,73 e^{1900/RT}$$

Dans la vitesse d'échange du deutérium du toluène α D ou de l'ethylbenzène α D par l'hydrogène, STREITWIESER et ses collaborateurs () trouvent une valeur élevée du rapport : $k_H/k_D \approx 12$

Ils estiment que cette valeur écarte le mécanisme en un seul stade et implique des intermédiaires relativement stables du type carbonion.

WIBERG et SLAUGH (130) étudient la même réaction, l'enlèvement de l'atome de deutérium se faisant par le chlore.



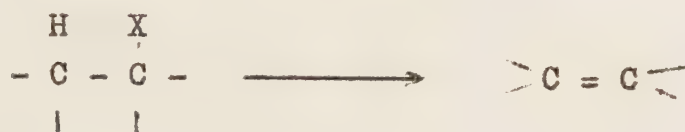
Ils déterminent un effet k_H/k_D de 1,30

BROWN et RUSSELL (18) trouvent

$$\begin{array}{l}
 k_H/k_D = 2,02 \text{ pour la même réaction} \\
 (k_H/k_D \text{ calculé} = 2)
 \end{array}$$

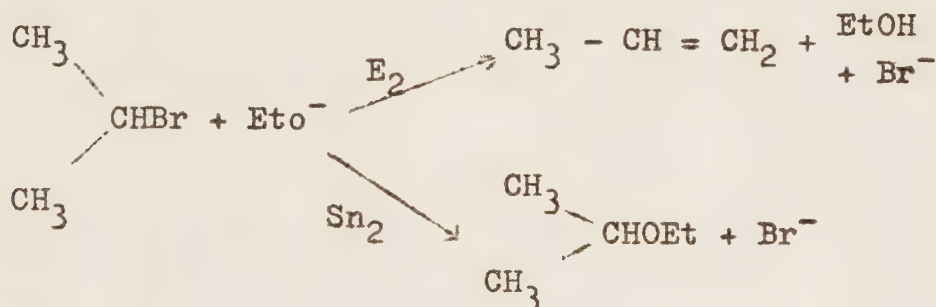
B - REACTIONS d'ELIMINATION BIMOLECULAIRES

Ces réactions transforment un composé saturé en un dérivé ethylénique.



En général ces réactions s'accompagnent de substitutions mono ou bimoléculaires.

SHINER () étudie la réaction d'ethanolyse du bromure d'isopropyle. La réaction de substitution $\text{S}_\text{N}2$ s'accompagne d'une élimination E_2 .

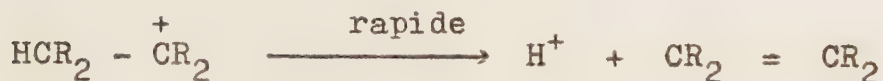
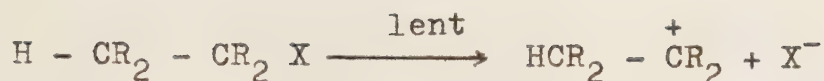


Lorsqu'on remplace les hydrogènes des groupes méthyles par des atomes de deutérium la réaction d'élimination est considérablement ralentie

$$(k_\text{H}/k_\text{D} = 6,7 \text{ à } 25^\circ\text{C})$$

Par contre la substitution concurrente n'est pratiquement pas affectée par ce changement d'isotopes.

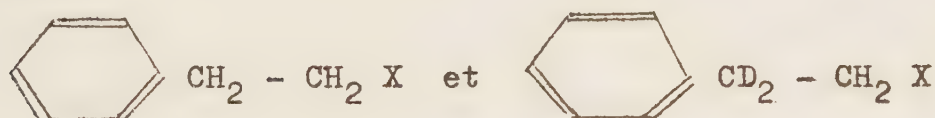
Dans le cas d'une élimination E_1 faisant intervenir un ion carbonium intermédiaire la formation de cet ion est le stade lent déterminant pour la réaction globale.



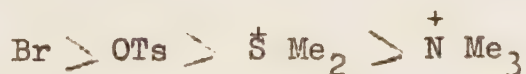
Le premier stade ne peut donc pas faire intervenir un effet isotopique primaire. Par exemple dans le cas de l'élimination E₁ qui se produit lors de la solvolysé du chloro 2 méthyl 2 butane on a

$$k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 1,8 \text{ seulement (95)}$$

SAUNDERS (86-89-90) étudie l'effet isotopique primaire dans l'élimination par l'ion éthoxy des dérivés



Le rapport $k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$ diminue lorsque la facilité de déplacement du groupement X augmente. Ainsi on a l'échelle suivante :



Il semble donc que l'allongement de la liaison C - X facilite l'allongement de la liaison C - H située en position 2.

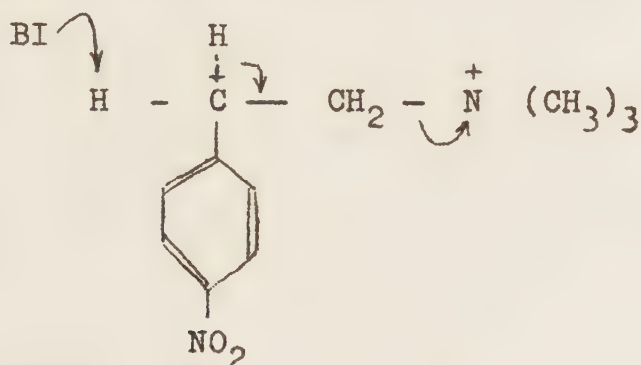
SAUNDERS remarque d'autre part que l'effet isotopique diminue lorsque la température augmente.

X	SOLVANT	TEMPERATURE	k_H/k_D
Br	Et OH	30°	7,1
Br	Et OH	40°	6,8
Br	Et OH	50°	6,03
Br	t Bu OH	30°	7,9
OTs	Et OH	30°	5,66
OTs	t Bu OH	30°	8,01
S Me ₂	Et OH	30°	5,07
S Me ₂	H ₂ O	60°	4,71
S Me ₂	H ₂ O	70°	4,32
S Me ₂	H ₂ O	30°	5,05
N Me ₃	Et OH	50°	2,98
N Me ₃	Et OH	50°	3,02

STEFFA et THORNTON (108) arrivent aux mêmes résultats lorsque le groupement X est $\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3$ ou $\overset{+}{S}(\text{CH}_3)_2$

X	$\overset{+}{S}(\text{CH}_3)_2$			$\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3$	
SOLVANT	H ₂ O	H ₂ O	EtOH	EtOH	EtOH 50% H ₂ O
BASE	OH ⁻	OH ⁻	EtO ⁻	EtO ⁻	
TEMP.	80°	30°	30°	50°	50°
k_H/k_D	4,14	5,05	5,07	2,80	3,02

HODNETT et FLYNN (46) démontrent, grâce à l'étude de l'effet isotopique primaire que l'hydrolyse de l'iodure de p nitro phenyl ethyl ammonium est une élimination bimoléculaire et non une substitution.



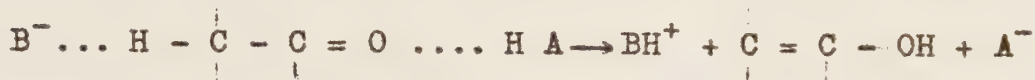
En effet il se produit une forte diminution de la constante de vitesse lorsqu'on remplace un hydrogène, fixé sur le carbone en position 2, par le deutérium.

C - ENOLISATION DES CETONES

Dans la réaction de bromation de l'acétone en solution aqueuse, la vitesse est indépendante de la concentration en brome. On a expliqué ce phénomène en faisant intervenir la formation d'un énol intermédiaire. L'énolisation de la cétone nécessite le transfert d'un proton d'un carbone à un oxygène. Si elle représente le stade déterminant de la bromation il doit se produire un effet isotopique primaire assez important. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience (79-78) : l'effet isotopique déterminé est :

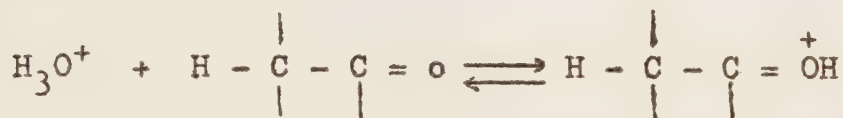
$$k_H/k_D = 7 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Des recherches plus récentes (120) ont permis de montrer le rôle des catalyseurs acides ou basiques au cours de l'énolisation des cétones. Cette réaction nécessite la rupture d'une liaison C - H et la formation (simultanée ou postérieure) d'une liaison O H.

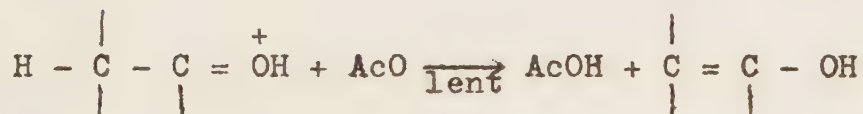


Dans la catalyse par l'acide acétique, par exemple, on conclut à un mécanisme en deux stades successifs.

Un pré-équilibre



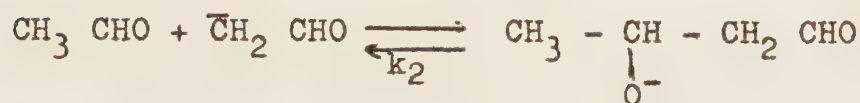
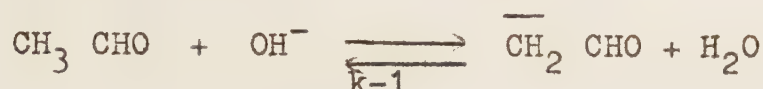
Puis :



En effet, la valeur expérimentale du rapport k_H/k_D est voisine de 1,1 à 25°C et de 1 à 100°C pour la réaction d'énolisation de l' α phénylisocaprophénone en présence d'acide acétique comme catalyseur d'une part dans le dioxanne et l'eau normale, d'autre part dans le dioxanne et l'eau lourde.

Pour un mécanisme en un seul stade, le transfert de proton étant déterminant pour la vitesse, l'effet isotopique serait plus important (environ 3 ou 4).

Pour l'énolisation de l'acétaldéhyde ()
on a les deux équilibres suivants :



Les carbonions formés dans le premier équilibre réagissent plus vite avec l'acétaldéhyde qu'avec l'eau c'est-à-dire :

$$V_{-1} = k_{-1} \quad | \text{R } \overline{\text{CH}}_2 | \quad . \quad | \text{H}_2\text{O} |$$

$$V_2 = k_2 \quad | \text{R } \overline{\text{CH}}_2 | \quad . \quad | \text{R CHO} |$$

Il faut que :

$$k_2 \quad | \text{R CHO} | \gg k_{-1} \quad | \text{H}_2\text{O} |$$

Il ne faut pas que l'acétaldéhyde soit trop dilué. Par contre aux grandes dilutions et si l'on remplace H_2O par D_2O un échange isotopique est possible : A 25°C l'acétaldéhyde réagit 500 Fois plus vite que H_2O et 3.000 fois plus vite que D_2O .

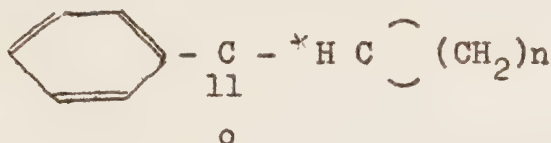
D'autre part, pour le premier équilibre on a mesuré l'effet isotopique primaire.

pour $\text{CH}_3 \text{ CHO}$ $k_{\text{H}} = 0,114$

pour $\text{CD}_3 \text{ CHO}$ $k_{\text{D}} = 0,0154$

le deutérium est extrait 7,4 fois plus lentement que l'hydrogène.

EMMONS et HAWTHORNE (30) ont déterminé l'effet isotopique pour la réaction de bromation de cyclopentyl et cyclohexyl phénones



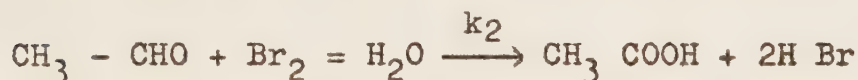
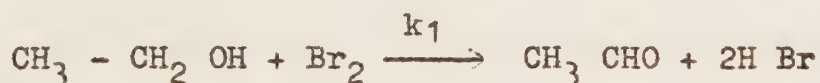
	CATALYSEUR	$k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$
Cyclopentyl	Aco Na	6,17
-d°-	H Cl	3,96
Cyclohexyl	H Cl	6,72

Dans ce cas l'effet primaire est accompagné d'un effet secondaire non négligeable. Celui-ci est dû au fait que l'état secondaire énolique est stabilisé par les hydrogènes en β

D - OXYDATION DES ALCOOLS

Dans l'oxydation du propanol 2 et du propanol 2 D 2 par l'acide chromique WESTHEIMER (127) trouve un rapport k_H / k_D de 6,7. Une telle valeur implique obligatoirement qu'il y a rupture d'une des liaisons C H du carbone portant le groupement hydroxyle, cette rupture se faisant au cours du stade le plus lent.

Pour l'oxydation de l'éthanol par le brome on sait depuis longtemps que la réaction se déroule en deux stades.

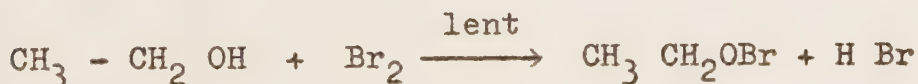


Le second stade est beaucoup plus rapide que le premier :

avec l'éthanol $k_2H / k_1H = 182$

avec l'éthanol deutéré $k_2D / k_1D = 201$

On avait tout d'abord expliqué la première réaction par le mécanisme :

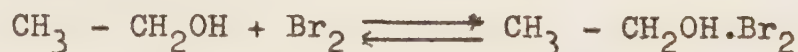


(2) (1)

Pour un tel mécanisme il ne peut y avoir d'effet isotopique primaire lorsqu'on remplace les hydrogènes du carbone (1) par du deutérium. Or, cet effet a été déterminé expérimentalement par KAPLAN (52) : il est voisin de 4 à 25° C. On est donc conduit à envisager un mécanisme où intervient l'attaque d'un des hydrogènes α par le brome :



avec possibilité d'un pré-équilibre :



E - DECARBOXYLATION DES ACIDES

La décarboxylation des acides benzoïques substitués a été étudiée par SIVAIN (118). Pour cela il a étudié la réaction des acides R-CooH et R CooD

SUBSTITUANT	k_H / k_D
m NO ₂	2,8
p Cl	1,7
non substitué	1,4
p Me	0,85

Ces valeurs de l'effet isotopique indiquent un transfert de proton : celui-ci est facilité pour les substituants qui attirent les électrons.

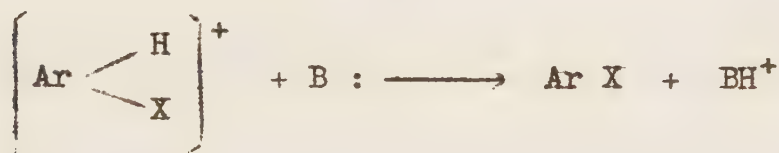
F - REACTIONS DE SUBSTITUTIONS ELECTROPHILES SUR UN NOYAU AROMATIQUE

Ces réactions se déroulent sous l'action de catalyseurs acides (LEWIS) et de bases faibles.

Le mécanisme admis de façon générale comporte deux stades 1/attaque de l'agent substituant



2/ Perte d'un proton :



Si la vitesse globale de la réaction est déterminée par le premier stade on ne doit pas s'attendre à un effet isotopique primaire important.

Si au contraire le deuxième stade est le plus lent on peut prévoir un rapport $k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$ assez élevé. Cependant, HAMMOND (42) montre que le second stade pouvait être lent et ne donner qu'un faible effet isotopique si la différence des énergies de vibration pour la liaison C - H est faible entre l'état initial et l'état de transition. Un mécanisme en un seul stade donnerait de même un rapport $k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$ petit si cette différence d'énergies entre l'état initial et l'état final est faible.

REACTIONS DE NITRATION

MELANDER (67-68) a étudié l'effet isotopique dans de nombreuses réactions de nitration du noyau benzénique. La nitration du benzène, du toluène, du bromobenzène et du naphthalène se produit sans effet isotopique appréciable. On peut en déduire que la perte du proton n'intervient pas du point de vue cinétique. Dans le mécanisme précédent le premier stade (fixation du groupement NO_2) serait le plus lent.

REACTIONS DE BROMATION

Dans la réaction de bromation du benzène avec de l'iode comme catalyseur MELANDER (67) ne trouve aucun effet isotopique. De même les constantes de vitesse de bromation des dérivés benzéniques et de leurs homologues deutérés sont égales dans les réactions de bromation suivantes :

Par le brome : Toluène (67) Anisole (8-9)
Phénol (124)

Par l'acide hypobromeux : benzène (24)

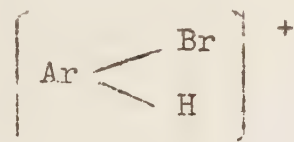
Par contre certaines bromations entraînent un effet isotopique non négligeable. C'est le cas pour :

la dimethyl aniline $k_H / k_D = 3,9$ (33)

L'acide hydro 7 naphthalène disulfonique 1,3
 $k_H / k_D = 2$ (135)

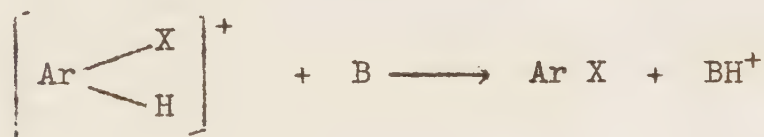
Le butyl benzène et le tri tertio butyl benzène 1.3.5
 $k_H / k_D = 10$ (72)

On explique ces effets par une stabilité plus grande, pour ces composés, de l'ion intermédiaire



REACTIONS d'IODURATION

Les études faites jusqu'ici montrent que ces réactions sont plus lentes pour les produits deutérés que pour les produits normaux. Cet effet isotopique peut être attribué au deuxième stade du mécanisme



Ce stade deviendrait déterminant pour la vitesse du fait d'une plus grande stabilité de l'ion intermédiaire. On a aussi expliqué cet effet isotopique par un mécanisme concerté, mais sans le démontrer expérimentalement.

On a ainsi étudié la réaction de l'iode dans l'acide acétique sur le phénol et le phénol trideuté 2.4.6.

$$k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 4 \quad (\quad)$$

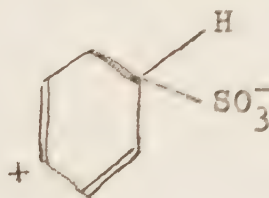
L'ioduration de l'anisole par le chlorure d'iode dans l'acide hypochloreux :

$$k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 3,8$$

REACTIONS DE SULFONATION

Au contraire des réactions de bromation et de nitration, la sulfonation se fait avec un effet isotopique. Par exemple, la sulfonation par l'oléum du penta deutéro nitrobenzène est plus lente que celle du nitro benzène ($k_H / k_D = 1,5$)

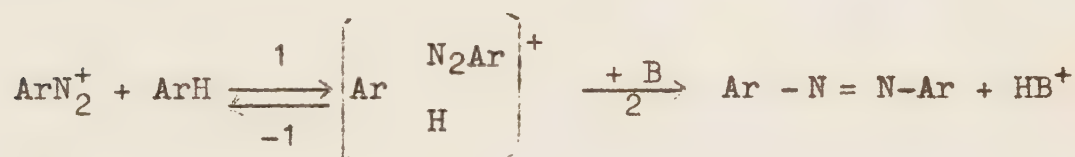
Dans le cas de la sulfonation l'ion intermédiaire serait plus stable que ceux intervenant dans la bromation ou la nitration. D'autre part, le radical sulfonyle porte une charge négative qui se trouve ainsi placée dans l'ion intermédiaire, près du proton qui est expulsé. Le second stade (départ du proton) serait ainsi ralenti du fait de la proximité de cette charge négative :



G - REACTIONS DE COPULATION DIAZOÏQUE

L'étude de ces réactions a surtout été faite par ZOLLINGER (134-136).

En général la substitution se fait sans effet isotopique et sans catalyse. Mais si la molécule sur laquelle se produit la substitution possède un encombrement stérique suffisant la réaction -1 peut être fortement favorisée par rapport à la réaction 2. Celle-ci devient alors le stade déterminant de la réaction :

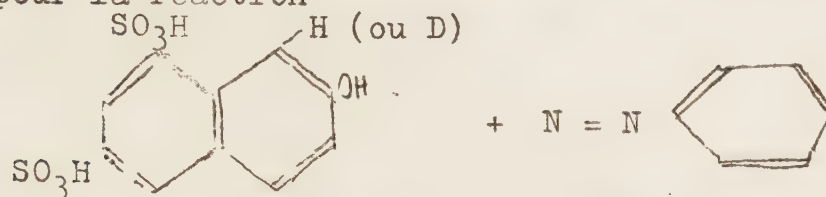


Il en résulte qu'un effet isotopique est prévisible. La constante de vitesse de la réaction globale est :

$$k = \frac{k_1}{\frac{k_{-1}}{k_2 [\text{B}]} + 1}$$

En faisant varier la concentration $[\text{B}]$ de la base il est possible de calculer k_1 et k_{-1} / k_2 donc de déterminer k_2 .

On a pu ainsi obtenir la valeur de l'effet isotopique pour la réaction



$$\frac{k_2 \text{ (H)}}{k_2 \text{ (D)}} = 6,5 \quad \text{à } 10^\circ \text{ C}$$

ZOLLINGER explique donc l'effet isotopique primaire par un fort encombrement stérique ; les produits peu encombrés ne donnent pas lieu à cet effet, par exemple BINKS et RIDD (17) ont trouvé les mêmes constantes de vitesses pour la copulation de l'ion paranitro benzène diazonium avec l'indole et avec le deutéro 3 indole.

CHAPITRE II

EFFET ISOTOPIQUE SECONDAIRE

On sait que, dans une réaction, une partie de la molécule peut jouer un rôle même si elle est éloignée du centre de réaction. On explique cette interaction par effet inducteur ou mésomère.

On peut donc s'attendre à observer un effet isotopique lorsqu'on remplace un hydrogène par un atome de deutérium même si la liaison qu'il fait intervenir n'entre pas directement en jeu dans la réaction.

On a, alors, affaire à un effet isotopique secondaire par différences des masses moléculaires, des moments d'inertie, ou des énergies de vibration. Ainsi la substitution hydrogène-deutérium peut entraîner un effet isotopique non négligeable dû au rapport important existant entre les masses de ces deux atomes.

Nous allons donc étudier quelques cas où l'effet isotopique secondaire est important.

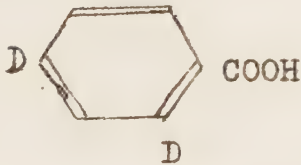
A - FORCE DES ACIDES

Au cours des dernières années on a cité diverses réactions où le deutérium se conduit comme un substituant à pouvoir inducteur repoussant les électrons.

ROPP (83) trouve une différence entre les constantes d'ionisation de H COOH et de D COOH due à l'effet inducteur.

$$\frac{K_H}{K_D} = 1,06 \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

STREITWIESER et KLEIN (113) ont aussi étudié les pK de quelques acides deutérés : ces acides sont en général de 6 à 12 % plus faibles que les acides non deutérés.

	$\text{p } K_D - \text{p } K_H$
D COOH	0,035
$\text{C D}_3 \text{ COOH}$	0,114
$(\text{C D}_3)_3 \text{ C} - \text{COOH}$	0,018
$\text{C}_6 \text{ D}_5 - \text{COOH}$	0,010
	0,003

Ceci permet de déterminer un coefficient pour le substituant deutérium. On sait qu'il y a une excellente corrélation entre les σ^* de TAFT et les pK des acides acétiques substitués : la pente est de -1,72.

La différence entre les pK de CH_3COOH et de CD_3COOH est de 0,014. Le coefficient déterminé pour le deutérium est donc :

$$\sigma^* = - 0,0027$$

A partir de cette valeur il est ensuite possible de déterminer une valeur du coefficient pour un deutérium fixé sur le noyau benzénique d'un acide benzoïque.

On sait en effet qu'il existe une relation linéaire entre le coefficient σ^* (TAFT) de CH_2Y et le coefficient σ_m (HAMMET) de Y : la droite a une pente de 0,45 ce qui donne pour le deutérium :

$$\sigma_m = - 0,0012$$

Nous verrons plus loin, dans l'étude de réactions du type $\text{S}_{\text{N}}1$, que la généralité de cet effet inducteur isotopique est remarquable..

En règle générale, on peut dire qu'un atome de deutérium facilite l'appauvrissement en électrons du centre de réaction, s'il est placé en position par rapport à celui-ci.

o

o

o

B - REACTIONS DU TYPE S_{n1}

Nous avons vu que l'effet inducteur du substituant deutérium sur un noyau lenzénique repousse les électrons : il doit donc stabiliser le carbonium et ainsi augmenter la vitesse de la réaction S_{n1} .

$$(k_H / k_D \leq 1)$$

Par exemple STREITWIESER et KLEIN (113) trouvent les effets isotopiques suivants dans le cas de solvolyses de chlorures de benzhydrides dans un mélange eau acétone (80 % d'eau), à 25° C :

Chlorure de benzhydre	k_H / k_D	k_H / k_D p.atome de D
tétra deutéré 2,6,2',6'	0,935	0,98
- 3,5,3',5'	0,946	0,986
dideutééré 4, 4'	0,980	0,990
hexa deutéré 2,4,6,2',4',6'	0,913	
deca deutéré	0,862	
octa deutéré	1,265	

Dans le cas du dérivé meta deutéré on peut prévoir cet effet à partir de la valeur déterminée pour le coefficient σ_m . En effet on sait que la constante de réaction des chlorures de benzhydre normaux est $p = -4$.

$$\log \frac{k_D}{k_H} = -4 \times -0,0012 = +0,0048$$

Soit

$$\log \frac{k_D}{k_H} = 1,011 \quad \text{ou encore} \quad \frac{k_H}{k_D} = 0,990$$

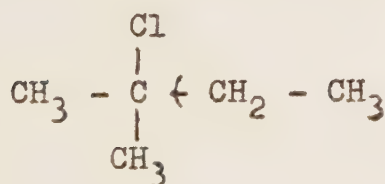
La valeur expérimentale - tableau ci-dessus - est $k_H/k_D = 0,986$

Dans le cas du chlorure de benzhydrile deutéré l'effet isotopique est supérieur à un (effet inverse).

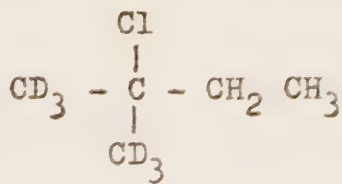
STREITWIESER explique ce phénomène par un effet mésomère diminuant la stabilité de l'ion carbonium.

On a constaté que la substitution de l'hydrogène par le deutérium sur les carbones voisins du centre de réaction diminue la vitesse de solvolysé de 10 à 30 % (95-57-53)

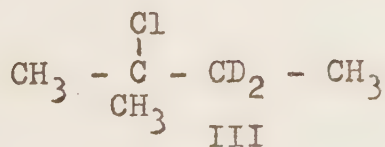
Par exemple l'éthanolysé du composé I (ci-dessous) est 1,78 fois plus rapide que celle du composé II et 1,41 fois plus rapide que celle du composé III.



I



II

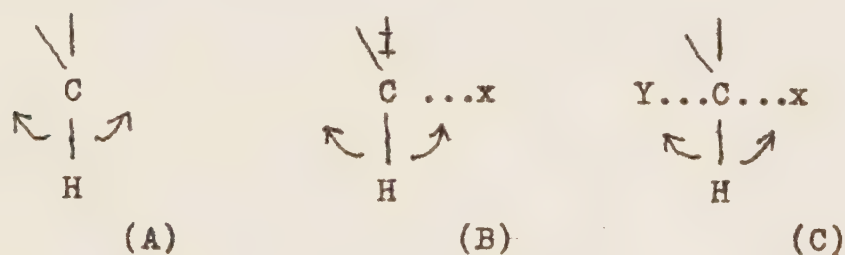


III

STREITWIESER et ses collaborateurs (113) ont aussi étudié l'acétolyse des tosylates de cyclopentyles. Les dérivés deutérés se solvolysent plus lentement que les produits normaux :

TOSYLATE de :	k_H/k_D (à 50°C)
deutéro 1 cyclopentanol	1,15
cis deutéro 2 -	1,16
traus deutéro 2 -	1,22
tetra deutero 2,2,55 -	2,06

L'effet deutéré est expliqué par une diminution (pour le produit deutéré) de la vibration en dehors du plan (figure A)



Dans le cas de déplacement direct du bromure d'isoprophyle par EtO^- on trouve un rapport $k_H/k_D = 1$. On admet que, dans ce cas, l'état de transition contient à la fois le groupe entrant Y et le groupe sortant X (figure C).

Pour le cyclopentanol deutéré $k_H/k_D = 1,15$

L'acétolyse ne se ferait pas par approche de Y et départ de X simultanés mais, à l'état de transition, le groupement X (tosylate) serait encore fixé au carbonium ce qui perturberait la vibration (figure B)

D'autre part, la liaison C - D est plus courte que la liaison C - H de 9.10^{-3} Å (MILLER et ses collaborateurs - 71 -). Cette diminution de la longueur de liaison entraîne une augmentation de la densité électronique près du carbone et des propriétés acides plus faibles.

Pour l'hydrolyse de dérivés n propyliques, LEFFEK et ses collaborateurs ont obtenu les effets isotopiques suivants :



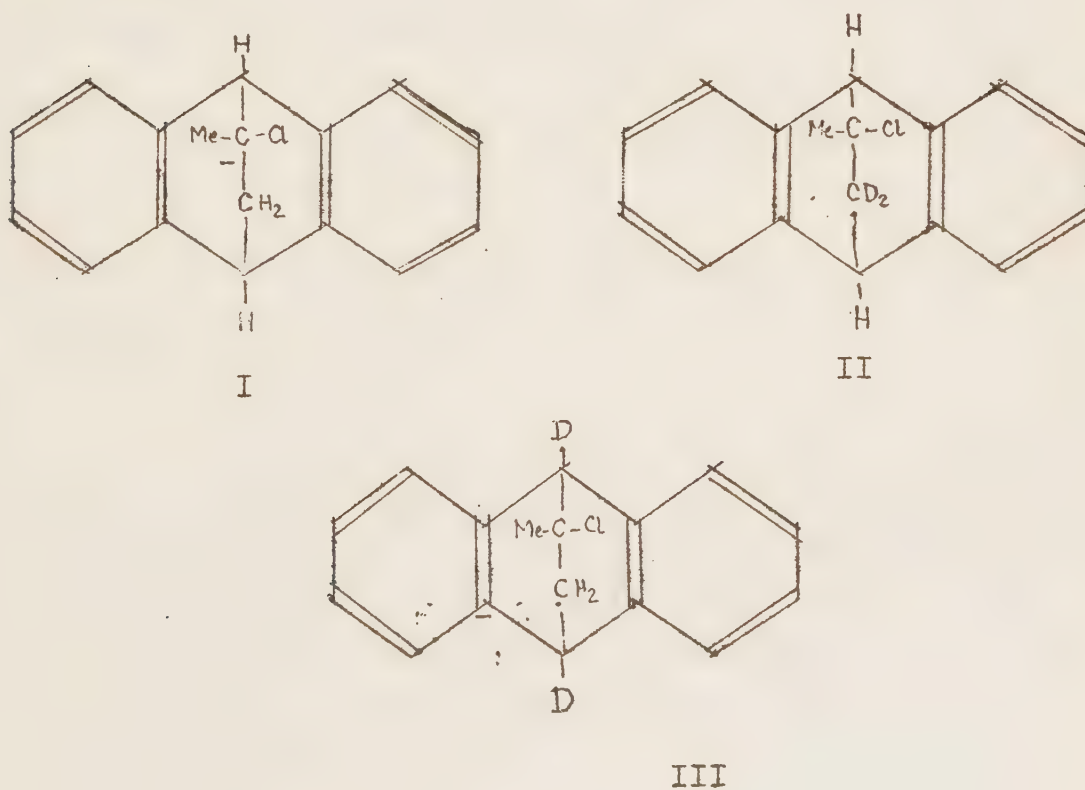
X	Effet secondaire		
Benzène sulfonate	1,034	1,078	0,917
Méthane sulfonate	1,036	1,074	0,943
Iodure	1,006	1,065	0,924
Bromure	0,980	1,054	0,921

Ces auteurs expliquent l'effet secondaire par une diminution de l'encombrement stérique dans l'état de transition ; tandis que l'effet serait la somme d'un effet mésomère et d'une interaction des hydrogènes du carbone (2) avec ceux des carbones voisins comme l'admet STREITWIESER.

SHINER (98-104) a étudié la solvolysé dans l'éthanol de chlorures de ter-butyles deutérés.

	k_H/k_D (par D)
$(CH_3)_2 C Cl CH_2D$	1,092
$(CH_3)_2 C Cl CHD_2$	1,096
$(CH_3)_2 C Cl CD_3$	1,100
$CH_3 C Cl (CD_3)_2$	1,102
$(CD_3)_3 C Cl$	1,098

Il a aussi étudié la solvolysé des composés suivants :



$k_H / k_D = \frac{k_I}{k_{II}} = 1,14$; l'effet isotopique est légèrement inférieur aux prévisions (1,4).

Dans ce cas SHINER conclut à une diminution de l'encombrement stérique dans l'état de transition ; celui-ci (ion carbonium) a un plan de symétrie :

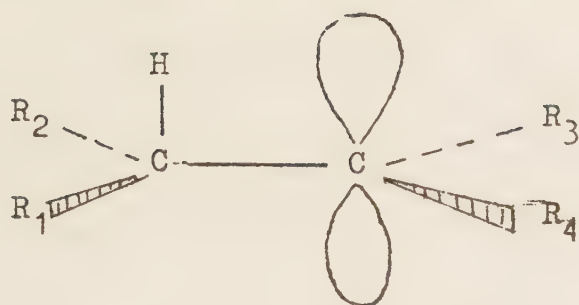


Dans le second cas (composé III) l'effet isotopique est anormalement faible :

$$k_H / k_D = k_I / k_{III} = 0,986$$

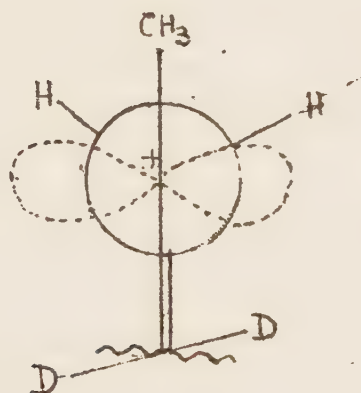
Il indique que l'effet inducteur, dû aux deux atomes de deutérium, est faible.

Pour tous ces exemples les auteurs admettent que les effets isotopiques secondaires sont dûs à une hyperconjugaison. Si l'état de transition est formé par un ion carbonium il existe une orbitale p libre. Le recouvrement d'un lobe de cette orbitale par l'orbitale s de la liaison C - H tend à stabiliser l'ion carbonium formé :



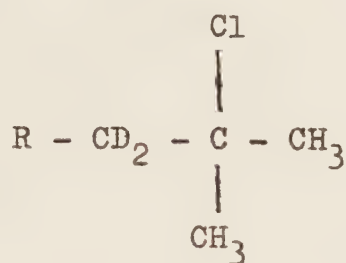
L'hyperconjugaison sera donc maximum quand la liaison C - H et l'orbitale p seront parallèles.

Dans les cas étudiés par SHINER (ci-dessus), le composé III ne peut présenter d'hyperconjugaison entre l'orbitale p et les orbitales s des liaisons C - D :



Cependant cette explication de l'effet isotopique par l'hyperconjugaison est controversée. Certains faits expérimentaux contredisent cette hypothèse. Par exemple, nous avons vu l'acétolyse des tosylates de cis et trans cyclopentyl conduits respectivement aux effets isotopiques 1,16 et 1,22. Si les deux lobes de l'orbitale p sont symétriques dans l'état de transition on doit avoir le même recouvrement soit avec l'orbitale s du composé cis soit avec celle du composé trans. L'effet isotopique doit donc être le même dans les deux cas.

Par contre SHINER () a mis en évidence un effet stérique qui permet de penser que cette théorie de l'hyperconjugaison correspond à la réalité. Il a étudié la solvolysé dans l'éthanol à 80 % des composés.

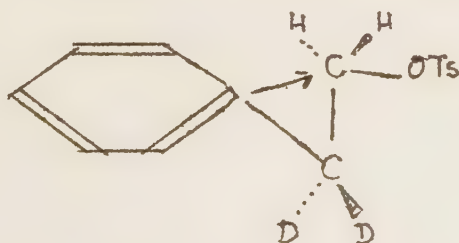


Pour R : CH_3- $k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 1,40$

Pour R : $t \text{ Bu}$ $k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = 1,08$

L'explication la plus raisonnable est que le groupement ter butyle, par son encombrement, force la molécule à prendre une conformation peu favorable à l'hybridation de l'orbitale de la liaison C - H et de l'orbitale p.

De même, dans la formolyse du tosylate de di-deutéro 2.2 phényl 2 éthyle, il n'y a pas d'effet isotopique (). La formation du carbonium est facilitée par une participation du groupement phényl (). La forme de la molécule empêche alors une hybridation entre les liaisons C - D et l'orbitale p.



L'effet isotopique secondaire a été étudié plus récemment. STREIBER en a donné une explication qui semble s'adapter aux faits expérimentaux. Il admet que l'hybridation de l'orbitale du carbone constituant le centre de réaction (carbone) passe de sp^3 à sp^2 quand ce carbone passe de la forme tétraédrique à la forme trigonale (ion carbonium). On a montré que la fréquence de la vibration C - H hors du plan d'un carbone trigonal (par exemple un aldehyde) est plus faible que la fréquence d'une liaison C - H d'un carbone tétraédrique.

	CARBONE TETRA EDRIQUE	CARBONE TRIGONAL
Vibration de liaison	2 890 cm^{-1}	2 800 cm^{-1}
- dans le plan	1 340 cm^{-1}	1 350 cm^{-1}
- hors du plan	1 340 cm^{-1}	1 350 cm^{-1}

Il est donc normal qu'une substitution hydrogène-deutérium, en perturbant ces fréquences, provoque un effet isotopique.

CHAPITRE III

EFFETS ISOTOPIQUES DUS AU SOLVANT

Depuis quelques années on étudie l'effet isotopique dû à la substitution de l'hydrogène par le deutérium dans les solvants usuels (eau, hydracides, bases, etc...) .

Ces études, entreprises dans les pays "riches" nécessitent de grandes quantités d'isotope et n'en sont qu'à leurs débuts.

Lorsqu'on remplace un solvant par son homologue deutéré il se produit, évidemment, un changement du pouvoir de solvatation ; il peut aussi se produire des effets spécifiques suivant la nature de la réaction.

SWAIN et BADER (119) ont étudié les effets comparés de l'eau normale et de l'eau lourde en tant que solvants.

Nous avons dit, dans la première partie, que l'ion H_3O^+ dans H_2O est un acide plus faible que l'ion D_3O^+ dans D_2O .

Il est donc normal que les réactions catalysées par les bases ou les acides soient influencées par ce changement isotopique.

PURLEE (77) a étudié ces phénomènes dans l'eau normale et l'eau lourde.

Si le stade déterminant pour la vitesse est le transfert d'un électron du solvant au réactif on doit observer un effet isotopique normal.

Par contre s'il y a un pré-équilibre au cours duquel le réactif est transformé en son acide conjugué cet acide sera en concentration plus grande dans le solvant "lourd" que dans le solvant "léger". En effet, la dissociation des acides faibles est plus faible dans les solvants "lourds" (65-85).

Si cet acide conjugué donne ensuite les produits de la réaction dans un stade déterminant pour la vitesse globale celle-ci sera augmentée dans le milieu lourd. Mais, si cette dernière réaction (intermédiaire $\longrightarrow$ produits) donne lieu à un effet isotopique celui-ci se superpose à l'effet dû au solvant. Il est alors très difficile de faire la part de chacun l'un pouvant d'ailleurs annuler l'autre.

Nous ne donnerons qu'un exemple de l'effet isotopique dû au solvant : l'étude de l'équilibre d'hydratation d'aldehydes aliphatiques dans D_2O et H_2O



Pour cette réaction GRUEN et Mc TIGNE ont obtenu les résultats suivants :

R	K (H ₂ O)	K (D ₂ O)
H	1	1
Me	0,93	1,11
Et	0,69	0,80
n Pr	0,48	0,57
i Pr	0,44	0,55
C Cl ₃	28	33

A l'heure actuelle tous les auteurs recommandent une grande prudence dans l'interprétation des résultats des études d'effets isotopiques pour les solvants.

—
—
—

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - E. BACHACCHI, G. ILLUMINATI, G. SLEITER, "Tetrahedron Letters" 23 30 (1960)
- 2 - L.S. BARTELL, "Tetrahedron Letters" 6 13 (1960)
- 3 - R.P. BELL, "The Proton in Chemistry" - Cornell University Press - Ithaca NEW-YORK 1959, Ch. XI
- 4 - R.P. BELL, "Trans. Farad. Soc." 55 1 (1959)
- 5 - R.P. BELL, J. FENDLY, J. HULETT, "Proc. Roy. Soc. LONDON, A. 235 453 (1956)
- 6 - R.P. BELL, M.B. JENSEN, "Proc. Chem. Soc." 307 (1960)
- 7 - M.L. BENDER, M.S. FENG, J.M. JONES, "Chem. and Ind." 1 135 (1959)
- 7 a - M.L. BENDER, E.J. POLLOCK, M.C. NEVEU, J. Am. Chem. Soc., 84 595 (1962)
- 7 b - M.L. BENDER, M.S. FENG, J. Am. Chem. Soc., 82 6 518 (1960)
- 8 - E. BERLINER, J. Am. Chem. Soc., 82 5 435 (1960)
- 9 - E. BERLINER, Chem. and Ind. 177 (1960)
- 10 - J. BIGELEISEN, J. Chem. Phys., 17 425 (1949)
- 11 - J. BIGELEISEN, J. Chem. Phys., 17 675 (1949)
- 12 - J. BIGELEISEN, Science 110 14 (1949)
- 13 - J. BIGELEISEN, M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. 21 1 972 (1953)
- 14 - J. BIGELEISEN, M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. 22 1 264 (1954)
- 15 - J.C.D. PRAND, A.W.P. JAWIE, W.C. HORNING, J. Chem. Soc. 3 844 (1959)

- 16 - F. BRECICA, V.K. LA MER, F.C. NACHOD, J. Am. Chem. Soc. 62 614 (1940)
- 17 - J.H. BINKS, J.H. RIDDS, J. Chem. Soc. 2 398 (1957)
- 18 - H.C. BROWN, G.A. RUSSEL, J. Am. Chem. Soc. 74 3 995 (1952)
- 19 - D. BRYCE SMYTH, V. GOLD, D.P.N. SATCHELL, J. Chem. Soc. 2 743 (1954)
- 20 - C.J. COLLINS, W.T. RAINEY, W.B. SMYTH, J.A. KAYE, J. Am. Chem. Soc. 81 460 (1959)
- 21 - D.J. CRAM, D.A. SCOTT, W.D. NIELSEN, J. Am. Chem. Soc. 83 3 696 (1961)
- 22 - S.J. CRISTOL, R.C. BLY Jr, J. Am. Chem. Soc. 82 142 (1960)
- 23 - D.Y. CURTIN, D.B. KELLON, J. Am. Chem. Soc. 75 604 (1953)
- 24 - P.D.B. DE LA MARE, T.M. DUNN, J.H. HARWEY, J. Chem. Soc. 923 (1957)
- 25 - D.B. DENNEY, P.P. KLEMCHUCK, J. Am. Chem. Soc. 80 3 285 (1958)
- 26 - D.B. DENNEY, N. TUNKEL, Chem. and Ind. 1 383 (1959)
- 27 - J. DUCHESNE, J. Chem. Phys. 20 1 804 (1952)
- 28 - J. DUCHESNE, J. Chem. Phys. 25 369 (1956)
- 29 - J. DUCHESNE, A. MONFILS, J. GARSON, Physica 22 816 (1956)
- 30 - W.D. EMMONS, M.F. HAWTHORNE, J. Am. Chem. Soc. 78 5 593 (1956)
- 31 - H. EYRING, J. WALTER, G.E. KIMBALL, "Quantum Chemistry J. Wiley, NEW-YORK, 1944, Ch. XVI
- 32 - E. EYRING, Proc. Nat. Read. Sci. 19 78 (1933)
- 33 - P.G. FARREL, S.F. MASON, "Nature" 183 250 (1959)

- 34 - R.J. GILLESPIE, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, D.J. MILLEN
R.I. REED, "Nature" 163 599 (1949)
- 35 - V. GOLD, R.W. LAMBERT, D.P.N. SACHELL, Chem. and Ind.
1 316 (1959)
- 36 - A. GRIMISON, J.H. RIDD, J. Chem. Soc. 3 019 (1959)
- 37 - A. GRIMISON, J.H. RIDD, Proc. Chem. Soc. 256 (1958)
- 38 - E. GROVENSTEIN, N.S. APRAHAMIAN, J. Am. Chem. Soc.
84 212 (1962)
- 39 - E. GROVENSTEIN, D.C. KILBY, J. Am. Chem. Soc. 79
2 972 (1957)
- 40 - E.A. HALEVI, Tetrahedron 1 174 (1957)
- 41 - E.A. HALEVI, N. NUSSIM, Tetrahedron 5 352 (1959)
- 42 - E.A. HALEVI, N. NUSSIM, Bull. Res. Council Israel
5 A 263 (1956)
- 42 a - E.A. HALEVI, F.A. LONG, M. A. PAUL
J. Am. Chem. Soc. 83 305 (1961)
- 43 - G.S. HAMMOND, J. Chem. Soc. 77 334 (1955)
- 44 - J. HINE, N. W. BURSKE, J. Am. Chem. Soc. 78
3 337 (1956)
- 45 - J. HINE, R. WIESBOEK, R.G. CHIRARDELLI,
J. Am. Chem. Soc. 83 1 219 (1961)
- 46 - E.M. HODNETT, J. J. FLYN, J. Am. Chem. Soc. 79
2 300 (1957)
- 47 - E.M. HODNETT, J.J. FLYN, J. Am. Chem. Soc. 80
5 285 (1958)
- 48 - E.M. HODNETT, R.D. TAYLOR, J.V. TORNIO, R.E. LEWIS,
J. Am. Chem. Soc. 81 4 521 (1959)
- 49 - A.R. JOHNSON, E.S. LEWIS, Proc. Chem. Soc. 52 (1958)
- 50 - H.S. JOHNSTON, D. RAPP, J. Am. Chem. Soc. 83 1 (1961)

- 51 - L. KAPLAN, J. Am. Chem. Soc. 77 5 469 (1955)
- 52 - L. KAPLAN, J. Am. Chem. Soc. 76 4 645 (1954)
- 53 - H.S. KLEIN, A. STREITWIESER, Chem. and Ind. 180 (1960)
- 54 - K.T. LEFFEK, J.A. LLEWELLYN, R.E. ROBERTSON,
J. Am. Chem. Soc. 82 6 315 (1960)
- 55 - E.S. LEWIS, Tetrahedron 5 143 (1959)
- 56 - E.S. LEWIS, Tetrahedron 5 174 (1959)
- 57 - E.S. LEWIS, C.E. BOOZER, J. Am. Chem. Soc. 74
6 306 (1952)
- 58 - E.S. LEWIS, C.E. BOOZER, J. Am. Chem. Soc. 76
791 (1954)
- 59 - E.S. LEWIS, G.M. COPPINGER, J. Am. Chem. Soc. 76
4 495 (1954)
- 60 - E.S. LEWIS, J.K. KINSEY, A.R. JOHNSON,
J. Am. Chem. Soc. 78 4 294 (1958)
- 61 - D.R. LIDE, J. Chem. Phys. 33 1 519 (1960)
- 62 - J.S. LITTLER, J. Chem. Soc. 4 135 (1959)
- 63 - F.A. LONG, D. WATSON, J. Chem. Soc. 2 019 (1952)
- 64 - J.R. Mc NESBY, J. Phys. Chem. 64 1 671 (1960)
- 65 - D.C. MARTIN, J.A.V. BUTLER, J. Chem. Soc. 1366 (1939)
- 66 - S.F. MASON, J. Chem. Soc. 4 329 (1958)
- 67 - L. MELANDER, Arkiv for Kenir 2 211 (1950)
- 68 - L. MELANDER, Acta Chem. Scand 2
- 69 - L. MELANDER, Isotope Effects on Reactions Rates
the Ronald Press Co, NEW-YORK 1960
- 70 - S. MILLER, L.C. AAMODT, G. DOUSMARIN, G.H. TOWNES,
J. KRAITCHMANN, J. Chem. Phys. 20 1 112 (1952)
- 71 - MISLOW, Helv. Chim. Acta 40 2 477 (1957)

- 72 - MISLOW, Proc. Chem. Soc. 52 (1958)
- 73 - Y. POCKER, Proc. Chem. Soc. 17 (1960)
- 74 - Y. POCKER, J. Chem. Soc. 1 972 (1960)
- 75 - Y. POCKER, Proc. Chem. Soc. 216 (1960)
- 76 - Y. POCKER, Chem. and Ind. 599 (1959)
- 77 - E.L. PURLEE, J. Am. Chem. Soc. 81 263 (1959)
- 78 - O. REITZ, Z. Physik Chem. A.176 363 (1936)
- 79 - O. REITZ, Z. Physik Chem. A.179 119 (1937)
- 80 - O. REITZ, J. KOPP, Z. Physik. Chem. A.184 429 (1939)
- 81 - T. RILEY, F.A. LONG, J. Am. Chem. Soc. 84 522 (1962)
- 82 - J.D. ROBERTS, D.A. SEMENOV, H. SIMONS, L.A. CARLSMITH,
J. Am. Chem. Soc. 78 601 (1956)
- 83 - G.A. ROPP, J. Am. Chem. Soc. 82 4 252 (1960)
- 84 - C.K. RULE, V.K. LATTER, J. Am. Chem. Soc. 60
1 974 (1938)
- 85 - P. SALOMAA, L.L. SCHALEGER, F.A. LONG,
J. Am. Chem. Soc. 86 1 (1964)
- 86 - W.H. SAUNDERS dans A. WEISBERGER "Technique of Orga-
nic Chemistry", Interscience Pub. NEW-YORK - LONDON
1961, Vol. VIII part. 1
- 87 - W.H. SAUNDERS, S. ASPERGER, D.H. EDISON, Chem and
Ind, 1 417 (1957)
- 88 - W.H. SAUNDERS, S. ASPERGER, D.H. EDISON, J. Am.
Chem. Soc. 80 2 421 (1958)
- 89 - W.H. SAUNDERS, D.H. EDISON, J. Am. Chem. Soc. 82
138 (1960)
- 90 - W.H. SAUNDERS, R.H. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc.
79 3 712 (1957)
- 91 - S. SELTZER, Chem. and Ind. 1 313 (1959)

- 92 - S. SELTZER, J. Am. Chem. Soc. 83 1 861 (1961)
- 93 - T.E. SHARP, H.S. JOHNSTON, J. Chem. Phys. 37
1 541 (1962)
- 94 - E.A. SHILOV, F. VAINSTEIN, Nature 182 130 (1958)
- 95 - V.J. SHINER, J. Am. Chem. Soc. 75 2 925 (1953)
- 96 - V.J. SHINER, J. Am. Chem. Soc. 74 5 285 (1952)
- 97 - V.J. SHINER, J. Am. Chem. Soc. 78 2 653 (1956)
- 98 - V.J. SHINER, J. Am. Chem. Soc. 82 2 655 (1960)
- 99 - V.J. SHINER, J. Am. Chem. Soc. 76 1 603 (1954)
- 100 - V.J. SHINER, Tetrahedron 5 243 (1959)
- 101 - V.J. SHINER, J. Am. Chem. Soc. 79 3 599 (1957)
- 102 - V.J. SHINER, M.L. SMITH, J. Am. Chem. Soc. 80
4 095 (1958)
- 103 - V.J. SHINER, C.J. VERBANIK, J. Am. Chem. Soc. 79
369 (1957)
- 104 - V.J. SHINER, B.L. MURR, G. HEINE, J. Am. Chem. Soc.
85 2 413 (1963)
- 105 - J.W. SIMONS, J.H. GOLDSTEIN, J. Chem. Soc. 20
122 (1952)
- 106 - W.B. SMITH, R.E. BOWMANN, I. KMET, J. Am. Chem. Soc.
81 997 (1959)
- 107 - G.P. SMYTH, J.M.A. DE BRUYNE, J. Am. Chem. Soc.
57 1 203 (1937)
- 108 - L.J. STEFFA, E.R. THORNTON, J. Am. Chem. Soc. 85
2 680 (1963)
- 109 - A. STREITWIESER, Ann. N.Y. Acad. Sci. 84 576 (1960)
- 110 - A. STREITWIESER, R.H. JAGOW, S. SUZUKI, J. Am. Chem.
Soc. 77 6 713 (1955)

- 111 - A. STREITWIESER, R.H. JAGOW, R.C. FAHEY, S. SUZUKI,
J. Am. Chem. Soc. 80 2 326 (1958)
- 112 - A. STREITWEISER, R.C. FAHEY, Chem. and Ind 1 417 (1957)
- 113 - A. STREITWIESER, H.S. KLEIN, J. Am. Chem. Soc. 85
2 759 (1963)
- 114 - A. STREITWIESER, W.C. LANGWORTHY, D.E. VAN SICKLE,
J. Am. Chem. Soc. 84 250 (1962)
- 115 - A. STREITWIESER, D.E. VAN SICKLE, J. Am. Chem. Soc.
84 254 (1962)
- 116 - R. STEWART, A. GATZKE, M. MOCEK, K. YATES,
Chem. and Ind. 331 (1959)
- 117 - H. SUER, H. ZOLLINGER, Helv. Chim. Acta. 44
104 (1961)
- 118 - C.G. SWAIN, R.F.W. BADER, E.R. THORNTON,
Tetrahedron 80 181 (1960)
- 119 - C.G. SWAIN, R.F.W. BADER, R.M. ESTEVES, R.W. GRIFFITH
J. Am. Chem. Soc. 83 1 951 (1961)
- 120 - C.G. SWAIN, A.J. DI MILO, J.P. CORDNER,
J. Am. Chem. Soc. 80 5 983 (1958)
- 121 - C.G. SWAIN, E.C. STIVERS, J.F. FEUVER, L.J. SCHAD
J. Am. Chem. Soc. 80 5 885 (1958)
- 122 - C.G. SWAIN, R.A. WITES, R.F.W. BADER, J. Am. Chem.
Soc. 83 1 945 (1961)
- 122 a - D.E. VAN SICKLE, Tetrahedron Letters 19 687 (1961)
- 123 - R. WESTON, Tetrahedron 6 31 (1959)
- 124 - F.H. WESTHEIMER, N.J. NICHOLAIDES, J. Am. Chem. Soc.
71 25 (1949)
- 125 - K.B. WIBERG, Chem. Revs. 55 713 (1955)
- 126 - K.B. WIBERG, E.L. ELIEL, J. Am. Chem. Soc. 80
3 309 (1958)
- 127 - K.B. WIBERG, L.H. SLAUGH, J. Am. Chem. Soc. 80
3 033 (1958)

- 128 - S. WINSTEIN, R. HECK, J. Chem. Soc. 78 4 80 (1956)
- 129 - S. WINSTEIN, C.R. LINDGREN, H. MARSHALL, LL. INGRAHAM
J. Am. Chem. Soc. 75 147 (1953)
- 130 - S. WINSTEIN, TAKAHASKI, Tetrahedron 2 316 (1958)
- 131 - H. ZOLLINGER, Helv. Chim. Acta 38 1 597 (1955)
- 132 - H. ZOLLINGER, Experientia 12 165 (1956)
- 133 - H. ZOLLINGER, Angew. Chem. 70 204 (1958)
-
-
-

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>DEFINITION</u>	2
<u>EXPLICATION SOMMAIRE DE L'EFFET ISOTOPIQUE</u> ..	2
ETUDE DES MECANISMES DE REACTIONS GRACE A LA CONNAISSANCE DE L'EFFET ISOTOPIQUE	
<u>CHAPITRE I - EFFET ISOTOPIQUE PRIMAIRE</u>	10
A - Départ d'un proton à partir d'un hydrocarbure	10
B - Réaction d'élimination bimoléculaires	13
C - Enolisation des cétones	16
D - OXYDATION des Alcools	20
E - Décarboxylation des acides	21
F - Réaction de substitutions électrophiles sur un noyau aromatique	22
. Réactions de nitration	23
. Réactions de bromation	23
. Réactions d'ioduration	24
. Réactions de sulfonation	25
G - Réactions de copulation diazoïque	26

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE II - EFFET ISOTOPIQUE SECONDAIRE</u>	28
A - Force des acides	29
B - Réactions de type Sn_1	31
<u>CHAPITRE III - EFFETS ISOTOPIQUES DUS AU</u> <u>SOLVANT</u>	40
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	43
<u>TABLE DES MATIERES</u>	I
